

BLOCK COPOLYMER COMPOSITION, AND ITS HEAT-SHRINKABLE FILM AND HEAT-SHRINKABLE MULTILAYER FILM

Patent number: JP2002226670
Publication date: 2002-08-14
Inventor: TOTANI HIDEKI; SATO EIJI
Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: *B29C61/06; B32B27/30; C08K5/20; C08L25/08; C08L53/02; C08L83/04; C08L91/06; B29C61/06; B32B27/30; C08K5/00; C08L25/00; C08L53/00; C08L83/00; C08L91/00; (IPC1-7): C08L53/02; B29C61/06; B32B27/30; C08K5/20; C08L25/08; C08L83/04; C08L91/06; B29K25/00; B29K105/02; B29L7/00; B29L9/00*
- european:
Application number: JP20010022647 20010131
Priority number(s): JP20010022647 20010131

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002226670

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable film excellent in stiffness, heat shrinking properties, slipping properties, anti-blocking properties and printing properties, and to provide a heat-shrinkable multilayer film excellent in interlayer adhesive properties. **SOLUTION:** A resin composition is obtained by adding a specific amount of a slip additive, in which methyl polysiloxane as an essential ingredient and as required at least one or more selected from fatty acid amides and hydrocarbon waxes are formulated, to a polymer (composition) composed almost exclusively of a copolymer of a specific vinyl aromatic hydrocarbon and a conjugated diene. A film obtained from the resin composition is oriented to form the heat-shrinkable film, and the film is further used as an outer layer to form the heat-shrinkable multilayer film.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226670

(P2002-226670A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 F 1 0 0
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/20		C 0 8 K 5/20	
C 0 8 L 25/08		C 0 8 L 25/08	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-22647 (P2001-22647)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業
株式会社千葉工場内

(72) 発明者 佐藤 英次

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業
株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体組成物、並びにその熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性に優れた熱収縮性フィルム及び層間密着性に優れた熱収縮性多層フィルムを提供すること。

【解決手段】 特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体を主体にした重合体（組成物）に、メチルポリシロキサンを必須とし、必要に応じて脂肪酸アミド、炭化水素ワックスから選ばれた少なくとも1種以上を配合した滑剤を特定量添加して得た樹脂組成物を用い、該樹脂組成物を延伸してフィルムを熱収縮性フィルムとすること、及び該フィルムを更に外層に用いた熱収縮性多層フィルムとすること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(a)、(b)、(c)を含有し、(a)50～100質量部、(b)0～50質量部、及び(c)が(a)と(b)の和100質量部あたり0.1～1.2質量部とからなる成分で形成されていることを特徴とするブロック共重合体組成物。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が60～90:40～10であるブロック共重合体

(b) 下記の(i)乃至(iv)から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

(c) 下記の(v)成分を必須とし、必要に応じて(vi)及び/又は(vii)を配合した滑剤

(v) メチルフェニルポリシロキサン

(vi) 脂肪酸アמיד

(vii) 炭化水素ワックス

【請求項2】 (a) ブロック共重合体のブロック率が70～90質量%、オゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの数平均分子量が10,000～50,000であることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体組成物。

【請求項3】 (c) 滑剤が(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vi)脂肪酸アמידからなり、(vi)脂肪酸アמידが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物。

【請求項4】 (c) 滑剤が(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vii)炭化水素ワックスからなり、(vi)炭化水素ワックスが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物。

【請求項5】 (c) 滑剤が(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vi)脂肪酸アמידと(vii)炭化水素ワックスからなり、(vi)脂肪酸アמידが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)で(vii)炭化水素ワックスも0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物。

【請求項6】 (c) 滑剤の(vi)脂肪酸アמידがエチレンビスステアリン酸アמיד、エルカ酸アמיד、ステアリン酸アמידから選ばれた少なくとも1種からなり、(vii)炭化水素ワックスがポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロブシュワックスから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項記載のプロ

ック共重合体組成物。

【請求項7】 (a) ブロック共重合体がスチレンーブタジエンブロック共重合体で、(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂(HIPS)、スチレンーメタアクリル酸共重合体、スチレンー n -ブチルアクリレート共重合体、スチレンーメチルメタアクリレート共重合体、及びスチレンー n -ブチルアクリレートーメチルメタアクリレート共重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルム。

【請求項9】 静止摩擦係数が0.2～0.5のフィルム表面を有することを特徴とする請求項8の熱収縮性フィルム。

【請求項10】 少なくとも一つの外層が、請求項1乃至7のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物で形成されていることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項11】 最外層の少なくとも一層が請求項1乃至7のいずれか1項記載のブロック共重合体組成物で形成されているフィルムであり、内層乃至は二層の場合の他層が下記の(d)(viii)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び/又は(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体から選ばれた少なくとも1種のスチレン系重合体から形成された層を有することを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

(d) スチレン系重合体

(viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

【請求項12】 内層乃至は二層の場合の他層がスチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレンー n -ブチルアクリレート共重合体、耐衝撃性ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)、MBS樹脂、MBA樹脂から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層を有することを特徴とする請求項11記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項13】 最外層の少なくとも一層のフィルム表面の静止摩擦係数が0.2～0.5を有することを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項14】 熱収縮率が30(%)以上で、かつインキ剥離率20(%)以下であることを特徴とする請求項8乃至13のいずれか1項記載の熱収縮性フィルム又は

熱収縮性多層フィルム。

【請求項 15】 引張弾性率が 1300 (MPa) 以上で、熱収縮率が 30 (%) 以上で、かつインキ剥離率 20 (%) 以下であること特徴とする請求項 8 乃至 13 のいずれか 1 項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 16】 層間密着性に優れ、かつ耐ブロッキング性に優れることを特徴とする請求項 10 乃至 15 のいずれか 1 項記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、及び印刷性に優れた熱収縮性フィルム、更には層間密着性に優れた熱収縮性多層フィルム、並びにこれらの特性を提供することのできるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体を含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、容器の収縮包装や収縮ラベルとして用いられる熱収縮性フィルムには、熱収縮性や収縮後の仕上がりがよく、廃棄の際にもポリ塩化ビニルのような環境汚染問題のない点から、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を成形したフィルムが用いられている。しかし、このフィルムはブタジエンを含有するため粘着性が高く、フィルム同士がブロッキングしやすいという問題がある。この問題を解決するために、特開昭 52-130852 号公報にはシリカゲルを、特開平 1-304146 号公報には炭化水素ワックスを添加する方法が開示されているが、これらの方法では耐ブロッキング性は改善されるものの、印刷性に劣るという欠点がある。また、このフィルムは柔らかく腰がない、自然収縮が大きいといった問題があり、これらの欠点を改良すべく各種多層フィルムが提案されている（特開平 9-114380 号公報、特開平 11-77916 号公報）。しかしながら、これらのフィルムは、外層樹脂から内層樹脂への滑剤の移行が起こり、外層樹脂単独で製膜したフィルムに比べ、表面特性が劣るという問題がある。その対策として外層樹脂に滑剤を多量に添加することも考えられるが、多量すぎると印刷性が劣るという問題が生じる。また、多層にした場合、層間の密着性が劣るという問題も生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような状況を踏まえ、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性及び層間密着性に優れたフィルムを提供できるブロック共重合体組成物、並びにその熱収縮性フィルム、熱収縮性多層フィルムの提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を果たすべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル芳

香族炭化水素と共役ジエンの共重合体を主体にし、特定の滑剤を特定量配合して得た組成物を用いることにより、剛性、熱収縮性、表面特性に優れた熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、下記の (a)、

(b)、(c) を含有し、(a) 50~100 質量部、(b) 0~50 質量部、及び (c) が (a) と (b) の和 100 質量部あたり 0.1~1.2 質量部とからなる成分で形成されているブロック共重合体組成物、当該組成物を延伸してなる熱収縮性フィルム及び少なくとも一つの層が当該組成物で形成されている熱収縮性多層フィルムに関する。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が 60~90 : 40~10 であるブロック共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (iv) から選ばれた少なくとも 1 種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

(c) 下記の (v) を必須とし、必要に応じて (vi) 及び/又は (vii) を配合した滑剤

(v) メチルフェニルポリシロキサン

(vi) 脂肪酸アמיד

(vii) 炭化水素ワックス

【0006】なお、(a) ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が 60~90 : 40~10 である。またブロック率が 70~90 質量%、オゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が 10,000~50,000 であることが好ましい。また、熱収縮性多層フィルムにおいては、内層乃至は二層の場合の他層が下記の (d) (viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び/又は (b) ビニル芳香族炭化水素系重合体から選ばれた少なくとも 1 種のスチレン系重合体から形成された層を有する熱収縮性多層フィルムであることが好ましい。

(d) スチレン系重合体

(viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

また、熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムとしては、少なくとも一層のフィルム表面の静止摩擦係数が

0.2~0.5であることが特に好ましい。

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で
使用される(a)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの
ブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素と
しては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルス
チレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメ
チルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチル
スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を
挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げ
られる。

【0008】本発明で使用される(a)のブロック共重
合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1,3-
ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプ
レン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,
3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ
るが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエ
ン、イソプレンが挙げられる。

【0009】前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエン
の質量比は、60~90:40~10であり、好ましく
は70~85:30~15である。ビニル芳香族炭化水
素の質量比が60質量%未満ではフィルムの剛性が、9
0質量%を超えるとフィルム製造時の延伸温度が高くな
り、またフィルムの熱収縮性が劣るので実用に供せない
い。

【0010】(a)のブロック共重合体のビニル芳香族
炭化水素のブロック率は、70~90質量%であること
が好ましい。ブロック率が70質量%未満であるとフィ
ルムの剛性が低下し、90質量%を超えると滑剤の表面
への移行が進まず表面特性に劣るため実用に供せない
いがある。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率
は次式により求めたものである。即ち、ブロック率

(%) = $(W1/W0) \times 100$ である。ここでW1は
共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の
質量、W0はブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水
素の全重量を示す。また、前記式中のW1は、ブロック
共重合体を公知文献「ラバーケミストリー アンド テ
クノロジー(Y. TANAKA, et al., RUB
BER CHEMISTRY AND TECHNOLO
GY)」58, 16頁(1985)に記載の方法でオゾ
ン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分を
ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略
す)測定して、クロマトグラムに対応する分子量を、標
準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成し
た検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるもの
をピーク面積より定量して求めた。検出器として波長
を254nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

【0011】また、前記のオゾン分解後のビニル芳香族
炭化水素ブロックの数平均分子量は10,000~5
0,000であることが好ましい。分子量のピークが複
数ある場合はそれら全体の平均分子量である。分子量が

10,000未満では滑剤のフィルム表面への移行が進
みすぎるため印刷性が低下し、50,000を超えると
滑剤のフィルム表面への移行が進まず耐ブロッキング性
が劣るため、それぞれ実用に供せないいがある。更
に好ましくは10,000~40,000である。

【0012】次に、本発明の(a)のブロック共重合体
の製造について説明する。(a)のブロック共重合体
は、有機溶剤中で有機リチウム化合物を開始剤としてビ
ニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合することによっ
て得られる。有機溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキ
サン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタ
ン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロ
ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エ
チルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素あるいはベンゼ
ン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭
化水素等公知の有機溶剤が使用できる。

【0013】また、有機リチウム化合物は分子中に1個
以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエ
チルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリ
チウム、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウ
ム、*t*-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化
合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチ
ウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチ
ウム化合物が使用できる。

【0014】本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素
及び共役ジエンは、前記したものを使用できるが、それ
ぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができ
る。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とする
リビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳
香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化
する。

【0015】(a)のブロック共重合体のビニル芳香族
炭化水素のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役
ジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により
制御できる。ランダム化剤としては主としてテトラヒド
ロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル
類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アル
キルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムの
アルコキシド等も使用できる。

【0016】ランダム化剤の適当なエーテル類としては
THFの他に、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、
ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエ
ーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙
げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリ
メチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチ
レンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他
にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミ
ド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウ
ム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化
剤として用いることができる。

【0017】ランダム化剤の添加量としては、全仕込モノマー100質量部に対し、0.001~10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でもよいし、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合鎖の重合前でもよい。また必要に応じて追加添加することもできる。

【0018】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0019】(a)のブロック共重合体のオゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量は、開始剤と単量体の比、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比により制御できる。

【0020】このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素等の重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、①メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、②加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤー法）、③濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、④溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が採用できる。

【0021】本発明で使用する(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体は、(i)ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体、(iv)ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体である。

【0022】(i)ビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単重合体または2種以上の共重合体が用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレンが挙げられる。

【0023】(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸を重合することによって得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。

【0024】(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0025】(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種又は2種以上選んで用いることができる。

【0026】(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-

ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。

【0027】前記(ii)又は(iii)の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸又はビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの質量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、更に好ましくは70~99:30~1であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0028】(iv)ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記の

(a)のブロック共重合体で説明したものが用いられる。これと共重合可能なモノマーとしては、また、前記した(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、及びアクリロニトリル等が挙げられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴム等が用いられる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂(HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂が挙げられる。

【0029】なお、MBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用してもよい。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレートを、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び/又はアルキルアクリレートを添加し、グラフト重合を行うことによって得られる。MBS樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

【0030】本発明において、(a)のブロック共重合体と(b)のビニル芳香族炭化水素系共重合体の質量比は、50~100:0~50であり、好ましくは55~100:0~45であり、更に好ましくは60~100:0~40である。(a)のブロック共重合体が50質量%未満では、フィルム製造時の延伸温度が高くなり、またフィルムの熱収縮性が劣るので実用に供せない。

【0031】本発明で使用する(c)の滑剤は、

(v)メチルフェニルポリシロキサンを必須成分とし、必要に応じて(vi)脂肪酸アミド、(vii)炭化水素系ワックスから選ばれた少なくとも1種を配合した滑剤である。好ましくは(v)メチルフェニルポリシロキサ

ンを必須成分とし、(vi) 脂肪酸アמיד、(vii) 炭化水素系ワックスから選ばれた少なくとも1種を配合した滑剤である。

【0032】(v) メチルフェニルポリシロキサンとしては、特に限定はないが好ましくは温度25℃における粘度が50～5,000センチストークス、更に好ましくは温度25℃における粘度が100～3,000センチストークスのものである。

【0033】(vi) 脂肪酸アמידとしては、ラウリン酸アמיד、パルミチン酸アמיד、ステアリン酸アמיד、ベヘン酸アמיד、ヒドロキシステアリン酸アמיד等の飽和脂肪酸モノアמיד、オレイン酸アמיד、エルカ酸アמיד、リシノール酸アמיד等の不飽和脂肪酸モノアמיד、N-ステアリルステアリン酸アמיד、N-オレイルオレイン酸アמיד、N-ステアリルオレイン酸アמיד、N-オレイルステアリン酸アמיד、N-ステアリルエルカ酸アמיד、N-オレイルパルミチン酸アמיד、メチロールステアリン酸アמיד、メチロールベヘン酸アמיד等の置換アמיד類、メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスカプリン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスイソステアリン酸アמיד、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、エチレンビスベヘン酸アמיד、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、N、N'-ジステアリルアジピン酸アמיד、N、N'-ジステアリルセバシン酸アמיד等の飽和脂肪酸ビスアמיד、エチレンビスオレイン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、N、N'-ジオレイルアジピン酸アמיד、N、N'-ジオレイルセバシン酸アמיד等の不飽和脂肪酸ビスアמיד、m-キシリレンビスステアリン酸アמיד、N、N'-ジステアリルイソフタル酸アמיד等の芳香族ビスアמידが挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。特にエチレンビスステアリン酸アמיד、エルカ酸アמיד、ステアリン酸アמידが好ましい。

【0034】(vii) 炭化水素ワックスとしては、ライスワックス、みつろう、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス等の変性ポリエチレンワックス、硬化ひまし油等が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。特にポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックスが好ましい。

【0035】本発明において、(c)の滑剤の配合量は、(a)のブロック共重合体と(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体の和100質量部当たり、0.1～1.2質量部であり、好ましくは0.15～1.1質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では滑性が

不足し、耐ブロッキング性が劣るため、フィルムが密着してしまい、実用に供せない。また、1.2質量部を超えると印刷性が悪くなるため、実用に供せない。更に、

(c)滑剤が(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vi)脂肪酸アמידとからなる場合は、(vi)脂肪酸アמידが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。また、(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vii)炭化水素ワックスからなる場合は、(vii)炭化水素ワックスが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。また、(c)滑剤が(v)メチルフェニルポリシロキサンと(vi)脂肪酸アמידと(vii)炭化水素ワックスとからなる場合は、(vi)脂肪酸アמידが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)で(vii)炭化水素ワックスが0.5質量部以下(但し、0質量部は含まず)であることが好ましい。

【0036】本発明のブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等が挙げられる。

【0037】上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。

【0038】本発明の組成物は、(a)と(c)、(a)と(b)と(c)を混合することによって得られるが、その混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)、(b)、(c)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

【0039】本発明の熱収縮性フィルムは、上記の当該組成物を用い、公知の方法、たとえばTダイ法、チューブラ法で押し出したシート、フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。

【0040】本発明の組成物を熱収縮性多層フィルムの外層として用いる場合には、内層若しくは二層の場合の

一方の外層には、特に限定されるものではないが好ましくはスチレン系重合体からなるフィルム層で、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体、

(b) で説明したビニル芳香族炭化水素系重合体、ABS樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体等で形成されたフィルム層が挙げられる。これらのフィルムに用いられる重合体（樹脂も含む）は、単独で使用してもよいし、併用してもよい。更に、好ましく用いられる重合体は、(viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体及び／又は (b) で説明したビニル芳香族炭化水素系重合体で、(i) ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii) ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体、(iii) ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体、

(iv) ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも 1 種の重合体である。なお、(viii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、

(a) で用いたビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体と同一でも異なってもよい。特に好ましくは、(a) として用いる重合体と異なるスチレン-ブタジエンブロック共重合体が挙げられる。また、(d) として用いられる上記のビニル芳香族炭化水素系重合体も、(b) のビニル芳香族炭化水素系重合体と同一でも異なってもよい。また、各種添加剤も前記同様配合できる。これらの混合方法も前記と同様の混合方法によることができる。

【0041】本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層用、中間層用に上記の樹脂を各々押出機で熔融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムで用いられるダイは、Tダイ、環状ダイ等公知のものが使用できる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。なお、多層フィルムにおいては内層としては一層である必要はなく、二層以上であっても勿論よい。

【0042】本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場

合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は温度80℃において20%以上必要である。20%では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。好ましい熱収縮率は同温度で30%以上である。また、フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

【0043】本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの少なくとも一つの層フィルム表面の静止摩擦係数は、0.2～0.5であることが好ましい。0.2未満では印刷性が劣ったり、巻いたフィルムが横滑りしてしまうため、0.5を超えると耐ブロッキング性が劣るため、実用に供せない。静止摩擦係数は、前記(a)、(b)、(c)の配合量のほか、延伸温度や延伸後のヒートセット温度等によっても制御可能である。

【0044】本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの引張弾性率が1300(MPa)以上であることが好ましい。1300(MPa)より小さいと、剛性に劣りフィルムに腰がなくなりやすくなる。また、インキ剥離率は20(%)以下であることが好ましく、20(%)より大きいと印刷性されたフィルム表面の印刷面が剥離しやすい傾向になる。

【0045】本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

【0046】

【実施例】次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0047】実施例1～11及び比較例1～7

表1に示した(a)のビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体、表3に示した(c)滑剤をそれぞれ表5～表7の配合処方に従ってヘンシェルミキサーで混合後、押出機で熔融しペレット化することによってブロック共重合体組成物を製造した。なお、フィルムは、まず温度210℃で厚さ0.3mmのシートを押出成形し、その後、東洋精機製作所社製の二軸延伸装置を用い、温度90℃で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

【0048】表5～表7に各成分の配合量(質量部)とともに物性を示した。

【0049】実施例12～21及び比較例8～12

(イ) 外層用成分について

成分(a): 表1に示すと通りのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた。

【0050】

【表1】

重合体	単量体単位の割合 (質量%)	ブロック率 (質量%)	オゾン分解後の 数平均分子量
a 1	ブタジエン 16	84	30,000
	スチレン 84		
a 2	ブタジエン 25	83	23,000
	スチレン 75		
a 3	ブタジエン 45	75	21,000
	スチレン 55		
a 4	ブタジエン 5	88	48,000
	スチレン 95		
a 5	ブタジエン 21	65	22,000
	スチレン 79		
a 6	ブタジエン 24	95	46,000
	スチレン 76		
a 7	ブタジエン 26	72	15,000
	スチレン 74		
a 8	ブタジエン 20	86	80,000
	スチレン 80		

【0051】成分(b)：表2に示すとおり(i)ビニル芳香族炭化水素重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルから

なる共重合体、(iv)ゴム変性スチレン系重合体を用いた。

【0052】

【表2】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合(質量%)
b 1	ポリスチレン	スチレン 100
b 2	HIPS	ブタジエン 7
		スチレン 93
b 3	スチレンー メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 10
		スチレン 90
b 4	スチレンー n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 20
		スチレン 80
b 5	スチレンー メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート 22
		スチレン 78
b 6	スチレンー n-ブチルアクリレートー メチルメタクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 14
		メチルメタクリレート 7
		スチレン 79

【0053】成分(c)：表3に示すとおり(v)メ

チルフェニルポリシロキサン、(vi)脂肪酸アミド、

(vii) 炭化水素ワックスを用いた。

【0054】

【表3】

滑剤	構 造
c 1	メチルフェニルポリシロキサン
c 2	エチレンビスステアリン酸アマイド
c 3	ポリエチレンワックス

【0055】 (ロ) 内層用成分について

表4に示す通りのスチレン系重合体を用いた。

【0056】

【表4】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
d 1	スチレン-ブタジエンブロック共重合体	ブタジエン 22
		スチレン 78
d 2	ポリスチレン	スチレン 100
d 3	スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体	n-ブチルアクリレート 17
		スチレン 83
d 4	MBS	メチルメタクリレート 21
		ブタジエン 45
		n-ブチルアクリレート 2
		スチレン 32
d 5	HIPS	ブタジエン 7
		スチレン 93

【0057】 (ハ) フィルムの製造

外層用成分として表1に示した(a) ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した

(b) ビニル芳香族炭化水素系重合体、表3に示した

(c) 滑剤、並びに内層用成分として表4に示した

(d) スチレン系重合体を用いて、表8～表10に示した各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)で熱収縮性多層フィルムを作成した。フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で溶融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.3mmのシートを成形した。その後、東洋精機製作所社製の二軸延伸装置を用い、温度90℃で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

【0058】表8～表10に各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)とともに物性を示した。

【0059】なお、フィルムの各物性は下記の方法によった。

(1) 引張弾性率: JIS K6871に準拠し、エー・アンド・デイ製テンシロン万能試験機(RTC-1210A)を用いて測定した。

(2) 熱収縮率: 80℃の温水中に30秒間浸漬し、次式より算出した。

熱収縮率(%) = $\{(L1 - L2) / L1\} \times 100$ 、但し、L1: 浸漬前の長さ(延伸方向)、L2: 80℃の温水中に30秒間浸漬した収縮後の長さ(延伸方向)

(3) 静止摩擦係数: 東洋精機製作所社製の摩擦測定器(AN型)のスレッドに10cm×6.4cmに切り出したフィルムを、また、傾斜板(荷重1kg)に28cm×10cmに切り出したフィルムをセットした後、摩擦角X(°)を測定し、tan Xの値を静止摩擦係数とした。

(4) 耐ブロッキング性: 35mm×50mmの大きさに切り出したフィルムを4枚用意する。このフィルムを重ね合わせ、その両側からSUSの板をあて、ボルトで締め付ける。70℃の温水に30分間浸漬した後重ねたフィルムを取り出す。フィルムを指で横にずらし、動かし易さを下記の段階で評価した。

○: 容易に動く。△: 動きにくい。×: 動かない。

【0060】(5) インキ剥離率: フィルムに大日精化社製インキ「STR722(黄)」を塗布し、2時間風乾した後、セロハンテープを貼付して剥がす剥離試験方法により、次式によりインキ剥離率を算出して評価した。

インキ剥離率(%) = (インキが剥がれた面積) / (セロテープ(登録商標)を貼付したインキ塗布面の面積) × 100

(6) フィルムの層間密着性

得られた延伸フィルムにハサミで切れ目を入れた後、横に広げて下記の段階で剥離性を評価した。

○: 広げても層剥離しない。

△: 広げると層剥離するが、容易にはその層だけを剥がせない。

×: 広げると層剥離し、容易にその層だけを剥がせる。

【0061】表5～表10に示した物性より、本発明の熱収縮性フィルムは、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、及び印刷性に優れ、更に熱収縮性多層フィルムの場合はこれらの特性に加えて層間密着性に優れることがわかる。

【0062】

【表5】

	実 施 例											
	1		2		3		4		5		6	
配合量 (質量部)	a 1	100	a 1	100	a 2	80	a 2	85	a 2	60	a 5	100
					b 1	20	b 3	15	b 4	40		
					b 2	1						
	c 1	0.50	c 1	0.70	c 1	0.35	c 1	0.70	c 1	0.80	c 1	0.70
			c 2	0.15	c 2	0.12	c 2	0.10	c 3	0.15	c 2	0.15
							c 3	0.10				
引張弾性率 (MPa)	1, 510		1, 500		1, 630		1, 580		1, 850		1, 260	
熱収縮率 (%)	49		49		40		41		46		48	
静止摩擦係数	0.40		0.30		0.38		0.23		0.21		0.27	
耐ブロッキング性	○		○		○		○		○		○	
インキ剥離率 (%)	0		0		0		10		20		0	

【0063】

【表6】

	実施例									
	7		8		9		10		11	
配合量 (質量部)	a 6	100	a 7	100	a 8	100	a 2	88	a 2	82
							b 5	12	b 6	18
	c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.70
	c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.15
引張弾性率 (MPa)	1, 880		1, 470		1, 670		1, 540		1, 560	
熱収縮率 (%)	35		50		41		42		43	
静止摩擦係数	0.46		0.21		0.48		0.34		0.32	
耐ブロッキング性	△		○		△		○		○	
インキ剥離率 (%)	0		20		0		0		0	

【0064】

【表7】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
配合量 (質量部)	a 3 100	a 4 100	a 1 100	a 1 100	a 1 40	a 1 100	a 1 100
					b 1 60		
	c 1 0.70	c 1 0.70	c 1 0.05	c 1 0.70	c 1 0.70	c 1 0.08	c 1 1.4
	c 2 0.15	c 2 0.15	c 2 0.03	c 2 0.60	c 2 0.15		
引張弾性率 (MPa)	680	シート成形はできたが延伸フィルムが得られず	1,510	1,490	シート成形はできたが延伸フィルムが得られず	1,510	1,500
熱収縮率 (%)	50		49	48		49	48
静止摩擦係数	0.25		0.80	0.08		0.86	0.15
耐ブロッキング性	○		×	○		×	○
インキ剥離率 (%)	0		0	100		0	50

【0065】

【表8】

		実 施 例									
		1 2		1 3		1 4		1 5		1 6	
表層および裏層	配合量	a 1	1 0 0	a 1	1 0 0	a 2	8 0	a 1	1 0 0	a 2	9 0
						b 1	2 0	b 2	1	b 3	1 0
		c 1	0. 5 0	c 1	0. 7 0	c 1	0. 3 5	c 1	0. 7 0	c 1	0. 8 0
				c 2	0. 1 5	c 2	0. 1 2	c 2	0. 1 0	c 3	0. 1 5
								c 3	0. 1 0		
中間層	配合量	d 1	1 0 0	d 1	1 0 0	d 1	1 0 0	d 1	5 5	d 1	9 0
						d 5	1	d 3	4 5	d 2	1 0
表／中間／裏層比		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10	
引張弾性率（MPa）		1, 5 3 0		1, 5 2 0		1, 6 0 0		1, 8 2 0		1, 6 5 0	
熱収縮率（％）		4 4		4 3		4 2		4 5		4 0	
静止摩擦係数		0. 4 2		0. 3 5		0. 4 1		0. 2 5		0. 2 4	
耐ブロッキング性		○		○		○		○		○	
インキ剥離率（％）		0		0		0		1 0		2 0	
層間密着性		○		○		○		○		○	

【0066】

【表9】

		実 施 例									
		17		18		19		20		21	
表層および裏層	配合量	a 1	60	a 5	100	a 6	100	a 7	100	a 8	100
		b 4	40								
		c 1	0.50	c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.70
		c 2	0.10	c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.15
中間層	配合量	d 1	30	d 1	100	d 1	100	d 1	100	d 1	100
		d 3	55								
		d 4	15								
表／中間／裏層比		20/60/20		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10	
引張弾性率（MPa）		1,700		1,280		1,910		1,500		1,700	
熱収縮率（％）		48		44		30		45		35	
静止摩擦係数		0.43		0.29		0.48		0.22		0.49	
耐ブロッキング性		○		○		△		○		△	
インキ剥離率（％）		0		0		0		20		0	
層間密着性		○		△		○		△		○	

【0067】

【表10】

		比 較 例									
		8		9		10		11		12	
表層および裏層	配合量	a 3	100	a 4	100	a 1	100	a 1	100	a 1	40
										b 1	60
		c 1	0.70	c 1	0.70	c 1	0.05	c 1	0.70	c 1	0.70
		c 2	0.15	c 2	0.15	c 2	0.03	c 2	0.60	c 2	0.15
中間層	配合量	d 1	100	d 1	100	d 1	100	d 1	100	d 1	100
表／中間／裏層比		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10		10/80/10	
引張弾性率（MPa）		970		1,990		1,530		1,520		1,990	
熱収縮率（％）		45		17		45		42		15	
静止摩擦係数		0.30		0.41		0.85		0.10		0.30	
耐ブロッキング性		○		○		×		○		○	
インキ剥離率（％）		0		0		0		100		0	
層間密着性		○		○		○		×		○	

【0068】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性フィルムは、剛性、熱収縮性、滑性、耐ブロッキング性、印刷性に優れ、更に該ブロック共重合体組成物からなるフィルムを外層に用いた熱収縮性多層フィ

ルムは上記の特性を保有し、かつ層間密着性に優れるので、これらのフィルムは各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装用フィルムとして用いることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターマート (参考)
C O 8 L	83/04	C O 8 L	83/04
	91/06		91/06
// B 2 9 K	25:00	B 2 9 K	25:00
	105:02		105:02
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
	9:00		9:00

F ターム (参考) 4F100 AK11A AK12B AK25A AK25B
 AK28A AK29B AK52A AL01A
 AL01B AL02A AL02B AL05A
 AL06A AL06B AN00A AN00B
 BA02 CA19A CA19H EJ38
 GB15 JA03
 4F210 AA13F AA21E AA33 AA47
 AB07 AB19 RA03 RC02 RG02
 RG04 RG09 RG43
 4J002 AE033 BC032 BC042 BC072
 BP011 CP033 EP016